

2023, Volumen 8, Número 2: 132-144

Dossier

“5tas. Jornadas Nacionales de Investigación Cerámica”

Editores invitados: Diego Richard, María Guillermina Couso, María Florencia Serra & Nicolás M. Rendtorff

Aplicación de rocas ígneas de composición media riolítica
procesadas por atrición seca en la producción de materiales cerámicos
de alta densidad por colado (vía húmeda).

Parte I: Desarrollo Cerámico

Luciano I. Fuertes¹, Agustín Correa² & Elisabeth Rovere³

¹Centro de Investigación y Desarrollo de Materiales, Instituto de Tecnología Minera, Servicio Geológico Minero Argentino, Argentina. fuertes.luciano@gmail.com

²Centro de Investigación de Procesamiento de Minerales, Instituto de Tecnología Minera, Servicio Geológico Minero Argentino, Argentina. agustin.f.correa@gmail.com

³Dirección de Geología Ambiental y Aplicada, Instituto de Geología y Recursos Minerales, Servicio Geológico Minero Argentino, Argentina. eirovere@gmail.com



Aplicación de rocas ígneas de composición media riolítica procesadas por atrición seca en la producción de materiales cerámicos de alta densidad por colado (vía húmeda). Parte I: Desarrollo Cerámico

Luciano I. Fuertes¹, Agustín Correa² & Elisabeth Rovere³

¹Centro de Investigación y Desarrollo de Materiales, Instituto de Tecnología Minera, Servicio Geológico Minero Argentino, Argentina. fuertes.luciano@gmail.com

²Centro de Investigación de Procesamiento de Minerales, Instituto de Tecnología Minera, Servicio Geológico Minero Argentino, Argentina. agustin.f.correa@gmail.com

³Dirección de Geología Ambiental y Aplicada, Instituto de Geología y Recursos Minerales, Servicio Geológico Minero Argentino, Argentina. eirovere@gmail.com

RESUMEN. El objetivo del presente trabajo es analizar la viabilidad del empleo de áridos específicos (de composición riolítica), molidos por atrición en vía seca, como componente en la obtención de cerámica de gres producida por monococción, para sustituir a las materias primas tradicionales como el cuarzo o feldespato. Para tal fin, se evaluó el proceso de formulación usando una arcilla blanca patrón de composición química definida, empleada industrialmente en Argentina, denominada Tinkar Z, y la vía de conformado a estudiar fue la húmeda. Se evaluó el comportamiento de la arcilla en forma individual, en primera instancia, y luego se evaluaron mezclas definidas a través de ensayos orientativos cerámicos como la plasticidad, velocidad de formación de pared y secado, densificación, contracción, porosidad, y absorción en función del tratamiento térmico.

Palabras clave: *Gres; Rocas alternativas; Barbotina; Procesamiento cerámico*

ABSTRACT. Use of rhyolitic igneous rocks processed by dry attrition in the production of high-density ceramic materials by casting (slurry medium). Part I: Ceramic Development. The goal of the present work is to determine the viability of the use of specific (rhyolitic) rocks milled by dry attrition as a substitute for traditional materials, such as quartz or feldspar, to obtain gres ceramic by single firing. We evaluated different formulations using a white clay used in the Argentine industry, namely Tinkar Z, with well-defined chemical composition, and using a wet conformation. First we evaluated the behavior of clay by itself, and later we evaluated well-defined mixtures by means of representative tests on ceramics such as raw plasticity, rate of wall drying, densification, contraction, porosity and absorption as a function of thermal treatment.

Keywords: *Gres; Alternative rocks; Slurry; Ceramic processing*

RESUMO. Aplicação de rochas ígneas de composição riolítica média processadas por atrito seco na produção de materiais cerâmicos de alta densidade por colagem (processo úmido). Parte I: Desenvolvimento Cerâmico. O objetivo deste trabalho é analisar a viabilidade da utilização de agregados específicos (de composição riolítica), moídos por atrito seco, como componente na obtenção de cerâmica de gres

produzida por monoqueima, em substituição às matérias-primas tradicionais como quartzo ou feldspato. Para tanto, avaliou-se o processo de formulação utilizando uma argila branca padrão de composição química definida, usada industrialmente na Argentina, denominada Tinkar Z, e a rota de conformação a ser estudada foi a úmida. Foi avaliado o comportamento da argila de forma individual, em um primeiro momento, e logo foram avaliadas misturas definidas por meio de ensaios orientativos cerâmicos como a plasticidade, velocidade de formação da parede e secagem, densificação, contração, porosidade e absorção em função do tratamento térmico.

Palavras-chave: Grés; Rochas alternativas; Barbotina; Processamento cerâmico

Introducción

Dentro de la manufactura tradicional de cerámica de gres y porcelana encontramos tres componentes fundamentales: arcilla, feldspato y cuarzo (Worrall, 1986) (Mari, 1998). Cada uno de ellos desempeña un papel en alguna de las etapas del proceso de manufactura, por lo que prescindir de alguno puede ser, en el mejor de los casos, dificultoso. La calidad de las materias primas es un factor fundamental para determinar la viabilidad de los procesos, por lo que resulta imperativo que su análisis sea exhaustivo y los métodos de acondicionamiento previos sean los adecuados.

El término "gres" se usa, dentro y fuera de la industria, para denotar que una cerámica es de baja a nula porosidad, que fue obtenida entre los 1100-1300°C, de elevada densidad (en términos relativos a la cerámica tradicional) y con propiedades mecánicas y durabilidad que lo vuelven apto para la manufactura de diversos elementos que pueden ser sometidos a solicitaciones como ser el tránsito de personas y revestimientos.

Es un hecho que en las últimas décadas los costos operativos relativos a la actividad minera que provee las materias primas para la industria cerámica, entre otras, han escalado considerablemente, particularmente los costos energéticos, y por consiguiente también el de ciertos minerales –*commodities*–. La situación se ve agravada a su vez por el hecho de que los minerales, o grupos de minerales previamente mencionados, rara vez se encuentran en un estado de pureza tal que los vuelva adecuados para su uso industrial inmediato; los tratamientos posteriores a la explotación son la regla, no la excepción. Es por tal motivo que, dentro del marco de la economía circular y la minimización del costo energético e impacto ambiental, diversos esfuerzos han sido puestos en el aprovechamiento de materiales alternativos, en muchos casos subproductos de distintos procesos productivos, como aditivos y materias primas para la manufactura cerámica, que van desde la incorporación de pasivos mineros (Duran Suarez *et al.*, 2015) y vidrio reciclado (Carús *et al.*, 2014) hasta el uso de residuos correspondientes al tratamiento superficial de rocas ornamentales (Chinelatto *et al.*, 2015).

Es aquí donde se presenta la oportunidad que fundó la intención de estudio que dio forma a esta serie de trabajos: el aprovechamiento de materias primas alternativas, de menor costo de explotación, que sirvan fehacientemente como sustituyentes en el proceso de manufactura de cerámica, obteniéndose como resultado productos equivalentes a aquellos obtenidos utilizando las materias primas tradicionales mencionadas inicialmente. A su vez, la preparación del material para su aplicación se realizó empleando una molienda de alta energía en un molino planetario, a diferencia del procesamiento tradicional, lo que permitió obtener un material cualitativamente distinto en distintas etapas del proceso realizado. Sobre el estudio de molienda se enfocó la Parte II del presente trabajo.

El objetivo de esta serie de trabajos en general, y éste trabajo en particular, fue la de demostrar la viabilidad de la sustitución de algunas de las materias primas tradicionales en la manufactura de cerámicos de alta densidad, implementando a su vez una nueva técnica de procesamiento de minerales, como ser la molienda de alta energía en medio seco. El producto buscado fue la cerámica de gres tradicional, entiéndase, sin ningún tipo de propiedad específica como elevada resistencia térmica o química.

Los componentes a sustituir fueron los áridos, es decir, feldspato y cuarzo, por otro material que pueda cumplir las mismas funciones en la formulación y manufactura, dando como resultado productos que posean

propiedades equivalentes a aquellos obtenidos con materiales y métodos tradicionales, incluyendo su valor estético. Como requisito el material sustituto elegido debía ser abundante, de fácil acceso y con un bajo costo de explotación, además de encontrarse en condiciones iniciales que posibilitaran su procesamiento sin incurrir en procesos de preparación previos más que la trituración y la molienda.

Al respecto del método de manufactura, siendo que la producción de los distintos tipos de gres y porcelana se obtienen por vía húmeda, es decir por la formulación de suspensiones líquidas adecuadamente dispersadas y luego coladas en moldes, se optó por mantener ese método y sus parámetros críticos como referentes en las diferentes etapas de este desarrollo. El análisis de viabilidad no sólo contempló la posibilidad de obtener resultados en escala laboratorio, sino también en el potencial escalamiento.

Materiales y métodos

Materias primas y aditivos

Se tomó a la arcilla Tinkar Z, blanca, como parámetro de referencia en los ensayos, por lo que se estudiaron primero sus propiedades cerámicas de forma individual, y luego como parte en formulaciones de gres. La misma estaba disponible en el mercado ya procesada por el proveedor, Piedra Grande SA, que además provee información al respecto de su composición química (Tabla 1), entre otros parámetros.

El material árido, constituido por las rocas previamente mencionadas (Fig. 1), se extrajo de la naciente del Río Santa Cruz, Provincia de Santa Cruz, Argentina. Debido a la naturaleza heterogénea de estos áridos, se realizó un muestreo representativo y se analizó su composición química mediante fluorescencia de rayos X, luego de calcinar la muestra por 4h a una temperatura de 1000°C, con el objeto de determinar la fracción de agua enlazada químicamente. Paralelamente, se llevó a cabo un análisis por corte delgado con el objeto de determinar las especies mineralógicas presentes, empleando un microscopio petrográfico Leica DM2500P, con una cámara adosada al mismo (Fig. 2a, 2b, 2c, 2d, 2e, 2f). Una primera clasificación, basada en la información provista en la hoja geológica correspondiente, Hoja Geológica 5172-II Paso Río Bote, provincia de Santa Cruz (Cobos *et al.*, 2014) (Fig. 3) y sumado al análisis químico (Tabla 1) y petrográfico, permite clasificarlas como rocas ígneas de composición media riolítica. Como aditivo a la formulación se empleó una solución de dispersante del tipo orgánico, poliacrilato de sodio, producido por la firma DYMERIS, y disponible en el mercado local.

Tabla 1. Composición química de las materias primas.

	% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	% CaO	% MgO	% Na ₂ O	% K ₂ O	% Fe ₂ O ₃	% TiO ₂	% H ₂ O
Arcilla	67,0	21,0	1,20	0,30	0,10	0,60	0,70	0,40	8,70
Áridos	76,4	12,0	0,93	0,81	2,75	2,40	3,00	0,32	1,35



Figura 1. Muestra del material árido sin procesar.

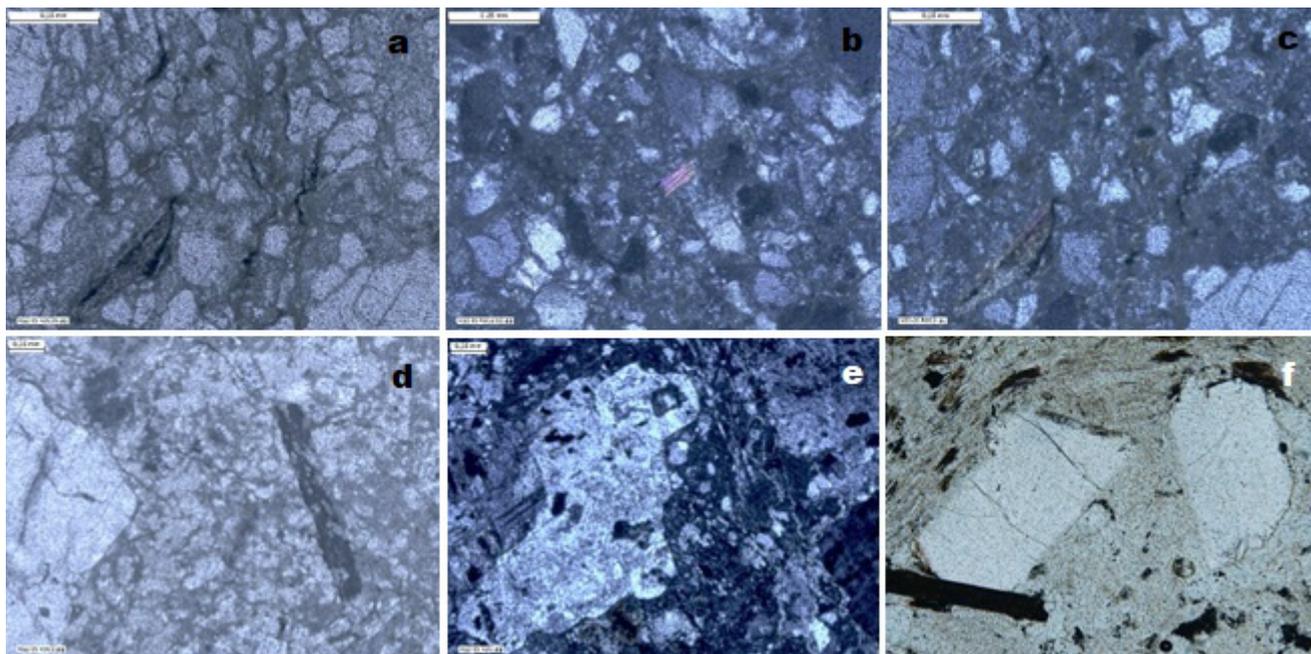


Figura 2. a,b,c) Microfotografía del corte petrográfico de la muestra RSC-22/01. d,e,f) Microfotografía del corte petrográfico de la muestra RSC-22/0.

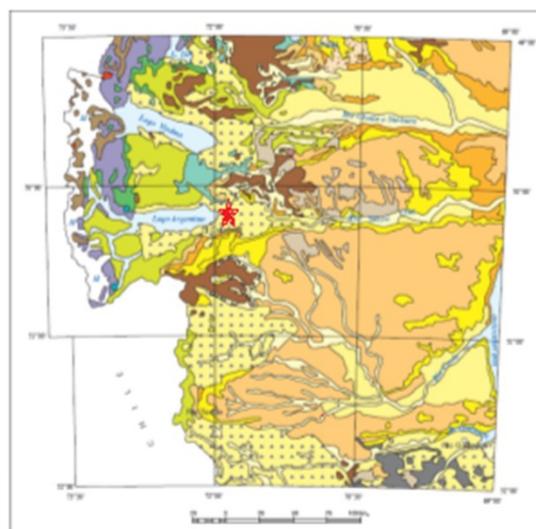


Figura 3. Esquema regional extraído de la hoja geológica 5172-II Paso de Río Bote, la estrella roja indica la zona de procedencia del material árido.

Procesamiento

La arcilla no recibió tratamiento adicional. Se verificaron los valores de retención en malla 200 y 325 informado por el proveedor, <5% y <35% respectivamente, empleando los respectivos tamices. El material árido, con una distribución de tamaño de partícula entre 2-5cm, atravesó distintas etapas de molienda, descritas en la "Parte II: optimización de tiempos de molienda".

Formulación

El proceso cerámico se compone de distintas etapas. En la manufactura de los distintos tipos de gres, el proceso se realiza por vía húmeda, salvando algunas excepciones. En términos generales las etapas de este proceso son: a) mezclado de materias mediante suspensión acuosa, b) conformado por colado en molde, c) desmolde y secado, y d) cocción. La formulación como tal es un procedimiento previo en el cual se establecen las proporciones de cada componente a incorporar a la mezcla, de forma tal que la misma pueda atravesar las distintas etapas anteriores de forma satisfactoria, dando como resultado materiales de gres. Las proporciones, ampliamente estudiadas en el siglo XX, pueden variar considerablemente dependiendo de la calidad de las

materias primas y, además, de la calidad del producto a obtener. Para simplificar la metodología, se tomaron como referencia los parámetros definidos respecto de la formulación de gres tradicional (Singer & Singer, 1976), que establece una proporción de material plástico (arcillas y caolines) de entre 30-70%, siendo el resto distintos tipos de áridos (cuarzo, feldespato potásico o cálcico, yeso, talco, calcita, wollastonita, etc), en distintas relaciones que darán al gres algunas propiedades particulares; siendo por ejemplo la adición de talco una práctica común para obtener un gres con mayor resistencia al choque térmico (Singer & Singer, 1976).

Para definir un criterio de formulación es necesario primero conocer dos aspectos de los componentes a utilizar: el primero es al respecto del comportamiento en crudo, es decir, qué papel desempeña cada uno en cada etapa previa al tratamiento térmico, y el segundo es el comportamiento de cada componente durante el tratamiento térmico, y el aporte que realizan a la gresificación, entendida como una serie de reacciones o etapas fisicoquímicas que dará como resultado un gres. Para lo cual resulta imperativo primero evaluar cada componente de forma individual, y es por éste motivo, que se tomó como referencia al componente, en general mayoritario, y ya establecido industrialmente que fue la arcilla Tinkar Z y que analizada individualmente cumplió la función de “blanco patrón”.

Sobre la gresificación, se tomó como parámetro crítico en el análisis previo al estudio de la formulación cerámica que las condiciones fisicoquímicas estén dadas para que, garantizado el proceso de cocción adecuado, se produzcan las reacciones necesarias que den como resultado la formación de mullita, responsable del incremento en la resistencia mecánica (Shackelford & Doremus Editors, 2008), y fase vítrea (líquida) que permita disminuir la porosidad interna y eleve la densidad aparente, sin que esta formación de líquido suponga la deformación en caliente por un ablandamiento brusco durante la cocción. Para esto se estudió las composiciones químicas de ambos componentes de tal forma que la implementación del diagrama de equilibrio de fases ternario fuese viable, lo que permitió evaluar, a priori, la factibilidad de las distintas formulaciones, en función de lo que se podía esperar de ellas luego del tratamiento térmico. Esto consistió en una serie de hipótesis las cuales fue necesario verificar luego de llevados a cabo los ensayos. El análisis por diagrama de fases se realizó según las siguientes etapas:

a) Las composiciones químicas de ambos componentes se ponderaron sin el agua de formación (cristalina) (Tabla 2), ya que esta desaparece de las estructuras minerales entre los $\sim 570^{\circ}\text{C}$ (Gippini, 1979) y no toma parte en las reacciones de interés.

b) Se agruparon las especies por propiedades funcionales a la cerámica. Los óxidos alcalinos actúan como fundentes, que permiten la generación de líquido a menor temperatura ya que deprimen la temperatura de los puntos eutécticos invariantes, y a su vez producen líquidos de baja viscosidad y elevado poder de mojabilidad, lo que posibilita la disminución de la porosidad, aunque estos líquidos de baja también pueden aumentar la deformación en caliente. Los óxidos alcalinotérreos, fundentes débiles debido a su carácter relativamente refractario, funcionan como estabilizadores de red (función que también cumplen en los vidrios) y aumentan la tensión superficial de la fase vítrea. El óxido férrico también fundente débil es considerado el cromóforo más abundante de la Tierra. El óxido de titanio es un componente no deseable debido a su capacidad de actuar como agente nucleante (elevada densidad de carga para un radio atómico pequeño) (Höland & Beall, 2002). Finalmente la sílice y la alúmina, los componentes principales, y constituyentes de la mayoría de la cerámica tradicional (Mari, 1998); el análisis previo de su relación, comúnmente presentada como relación sílice:alúmina, resulta fundamental en varios aspectos de la manufactura no sólo de cerámica sino también de vidrio (Shackelford & Doremus Editors, 2008). Consecuentemente, se ponderó la composición química de ambas mezclas en términos de los componentes de funciones similares, siendo estos óxidos alcalinos, óxidos alcalinotérreos, óxido férrico, óxido de titanio, sílice y alúmina (Tabla 3).

c) Una segunda suposición se realizó en este punto. En ambas mezclas, los componentes mayoritarios representan más del 95% de la composición total del sistema, estos son sílice, alúmina y óxidos alcalinos, estos últimos son muy importantes ya que a diferencia del resto de los componentes, a temperaturas tan bajas como 850°C pueden comenzar a generar líquidos (Gippini, 1979) (Levin *et al.*, 1969). Por lo que se pondera la composición del sistema en función de los tres componentes destacados previamente, bajo suposición de que

serán los más preponderantes para la formulación y el análisis del sistema, siendo que el resto son minoritarios, y si bien pueden contribuir como fundentes débiles o cromóforos, el desvío en un sistema de fases debiera ser menor. Esta suposición se verificará a posteriori. Finalmente, el sistema ponderado final (Tabla 4) en el diagrama de fases SiO₂-Al₂O₃-K₂O (Levin et al., 1969) mediante la ubicación de los puntos de composición.

d) Se apreció que la composición ponderada de ambas mezclas arcilla:árido se encontraban dentro del campo primario de precipitación de la mullita (Fig. 4), por lo que su formación debiera verse favorecida durante el proceso de cocción. En segunda instancia, se apreció que la segunda fase en precipitar debería ser la sílice, antes que el feldespato potásico; esto representa una ventaja ya que los líquidos de sílice son más viscosos y con menor poder de mojabilidad que aquellos producidos por el feldespato potásico, lo que debiera garantizar menor grado de deformación en caliente, aún al punto máximo de temperatura de trabajo. Se precisó que, en un estado ideal, es decir partiendo de un fundido homogéneo a alta temperatura y luego enfriando, la segunda fase en precipitar luego de la mullita debería ser la sílice en alguna de sus formas cristalinas, y la tercera y última el feldespato potásico. Con ambas composiciones encerradas en un contorno dentro del triángulo definido por sílice-mullita-feldespato potásico (Fig. 5), se empleó la regla de la palanca para estimar las cantidades ideales de cada una de las susodichas especies que debieran formarse. Esta evaluación dio como resultado aproximado: 62,5% de sílice, 33,5% de mullita y 4% de feldespato potásico. Las cantidades mínimas de esta última especie representaron a priori la ventaja de que la formación de líquidos de baja viscosidad y alta mojabilidad, es decir, aquellos que son producidos por la fusión de los óxidos alcalinos, debiera ser baja, reduciéndose así el ablandamiento excesivo y la deformación que eso puede conllevar; esto último fue verificado luego de los ensayos de tratamiento térmico realizado, en la última etapa del trabajo.

Tabla 2. Composición química de las materias primas anhidras.

	% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	% CaO	% MgO	% Na ₂ O	% K ₂ O	% Fe ₂ O ₃	% TiO ₂
Arcilla	73.4	23.0	1.31	0.33	0.11	0.66	0.77	0.44
Áridos	77.5	12.2	0.94	0.82	2.79	2.44	3.04	0.32

Tabla 3. Composiciones químicas de las mezclas.

	% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	%(CaO + MgO)	%(K ₂ O + Na ₂ O)	% Fe ₂ O ₃	% TiO ₂
Mezcla 1:1	75.4	17.6	1.70	3.00	1.91	0.98
Mezcla 3:2	75.0	18.7	1.69	2.55	1.68	0.39

Tabla 4. Composiciones químicas ponderadas.

	% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	%(K ₂ O + Na ₂ O)
Mezcla 1:1	78,6	18,3	3,12
Mezcla 3:2	77,9	19,4	2,70

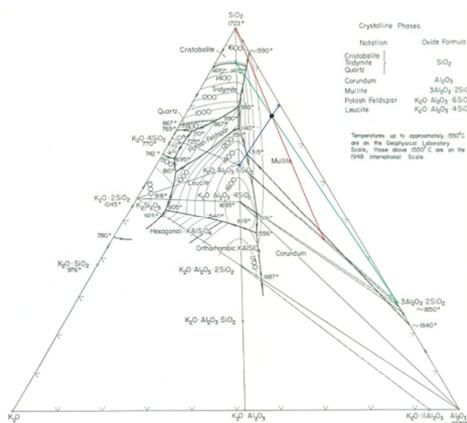


Figura 4. Diagrama de fase ternario sílice-alúmina-óxido de potasio.

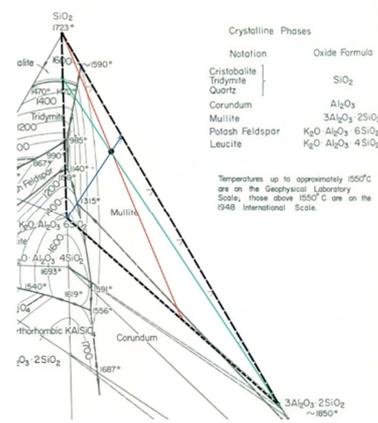


Figura 3. Subsistema SiO₂ - 3Al₂O₃.2SiO₂ - K₂O.Al₂O₃.6SiO₂ (sílice-mullita-feldespato potásico).

Habiéndose verificado la viabilidad de las formulaciones dentro del marco teórico, se procedió a evaluar las propiedades cerámicas de los materiales a obtener de ambas mezclas, en crudo y en cocido. Para esto se llevó a cabo el mezclado de las materias primas en medio acuoso, en las proporciones arcilla:árido 1:1 y 3:2 descriptas anteriormente, para asegurar la homogeneidad de la suspensión, con una proporción de agua del 33% m/m. Se empleó el dispersante de poliacrilato con el fin de obtener suspensiones de mayor densidad, 0,03% m/m, luego secadas en placas de yeso. La pasta patrón de arcilla Tinkar Z se produjo de la misma forma que ambas mezclas, sin ningún otro agregado.

Las tres pastas se llevaron hasta un porcentaje de humedad similar, se midió la plasticidad en ese punto por el método Pfefferkorn y se evaluó su trabajabilidad en crudo mediante la flexión manual de una probeta amasada cilíndrica de 10cm de largo y 1cm de diámetro, aproximadamente, y la subsecuente aparición de fisuras o fractura (Tabla 5). Posteriormente, se conformó en las susodichas condiciones una serie de probetas prismáticas de 50x10x10mm mediante un molde de bronce (Fig. 6), con el objeto evaluar el avance de las propiedades cerámicas generales en función de la temperatura de cocción; estas propiedades son densificación, adsorción de agua, porosidad aparente y contracción, y se midieron según el método de Arquímedes, siguiendo los lineamientos de la norma UNE-EN ISO 10545-3:2018 (UNE-EN ISO, 2018). Debido a que la temperatura de cocción de gres tradicional oscila entre los 1100-1250°C (Singer & Singer, 1976), se determinó el intervalo de análisis en 1050-1300°C, con 50°C de diferencia entre cada probeta. Para ello se empleó un horno eléctrico de cámara cúbica de 40x40x40cm, con resistencias ubicadas en todas sus caras internas. Los parámetros de cocción empleados (Tabla 6) contemplaron mesetas de 20 minutos una vez alcanzada cada una de las temperaturas de análisis. Las muestras fueron removidas del horno luego de cada meseta, dejándose enfriar por convección natural a temperatura ambiente. Luego se graficaron los datos obtenidos con el fin de definir la tendencia de las propiedades cerámicas del material obtenido (Fig. 7a, 7b, 7c), particularmente, a partir de la densificación, contracción y porosidad aparente de cada una de las pastas en función de la temperatura.

Tabla 5. Propiedades en crudo de las pastas obtenidas.

	Arcilla TINKAR Z	Mezcla 1:1	Mezcla 3:2
% Humedad	23,0	20,3	20,5
Plasticidad (Pfefferkorn)	21	23	25
Trabajabilidad	Muy satisfactoria	No satisfactoria	Poco satisfactoria
Tiempo de secado (amb)	< 72h	< 24h	< 24h

Tabla 6. Programa de cocción.

T (°C)	T (min)
25 – 500	105
500 – 600	60
600 – 1050	120
1050 – 1100/ 1100 – 1150/ 1150 – 1200/ 1200 – 1250/ 1250 – 1300	20



Figura 5. Molde estándar de bronce.

Posteriormente, con el fin de definir mejor el avance de las propiedades, se repite el ensayo orientativo cerámico para analizar los cambios producidos en el intervalo establecido como adecuado por el análisis previo, es decir 1200-1250°C. Para eso se conformaron otras cinco probetas prismáticas y se las sometió a una cocción entre 1175-1275°C, a intervalos de 25°C entre cada una, siguiendo la metodología descrita en el paso anterior. De esta forma, se buscó conocer las propiedades cerámicas como la densificación y la porosidad, en la cercanía de los puntos frontera del intervalo, y sobre todo, evaluar los cambios cualitativos del material detectados entre los 1250-1300°C en el primer ensayo realizado. Se graficó el avance de la densificación y la porosidad en función de la temperatura (Fig. 8).

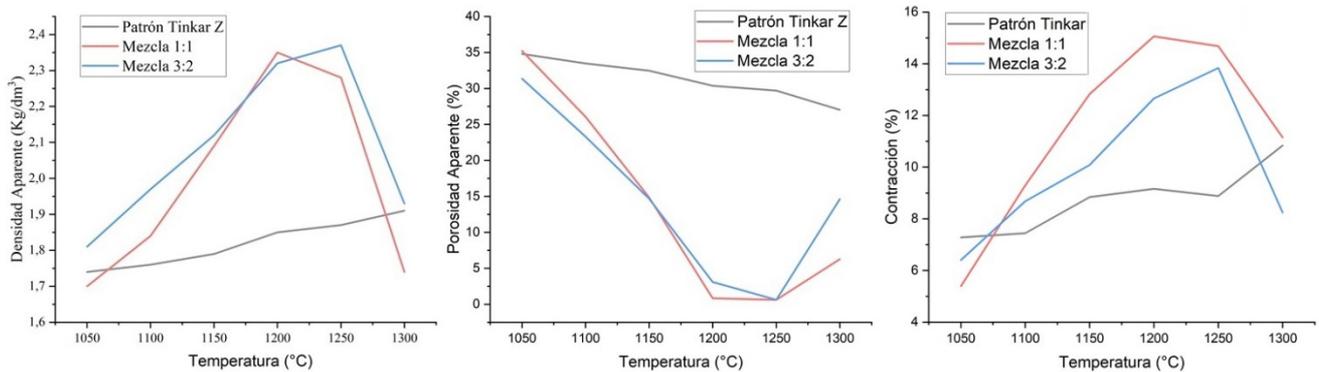


Figura 6. a) Evolución de la densidad durante la cocción; b) Evolución de la porosidad durante la cocción; c) Evolución de la contracción durante la cocción.

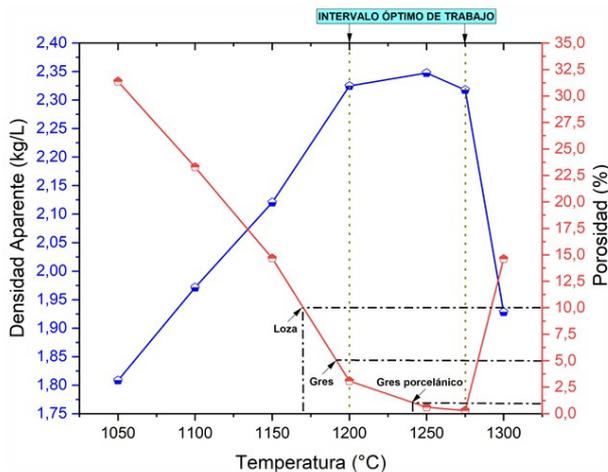


Figura 8. Evolución de la densificación v. porosidad.

Estudios en vía húmeda

El proceso de conformado por vía húmeda consistió en la elaboración de una barbotina, una suspensión de la mezcla 3:2 en medio acuoso, debidamente dispersada. Para tal fin, se agregó gradualmente la arcilla y el árido en las proporciones indicadas, en un recipiente con agua y agitación constante. El agregado del dispersante de poliácrlato fue por etapas hasta alcanzar la mayor densidad posible. Esto último ocurrió con el agregado de 0,03% (respecto del sólido en suspensión) del dispersante, lo que dio como resultado una suspensión estable, sin aglomeración, con una densidad de 1,80kg/L, adecuada para las pastas líquidas de gres (Norton, 1975). Se tomó en cuenta a la barbotina elaborada como un fluido no newtoniano de carácter tixotrópico, y para conocer su viscosidad de trabajo, es decir, sin entrar en estado de reposo, se empleó un viscosímetro Fann modelo 35SA ampliamente usado para la evaluación de lodos, que estima la viscosidad plástica y el esfuerzo de corte del fluido asumiendo comportamiento pseudo-plástico (Tabla 7). La elección de este método se fundó en la naturaleza generalizada de estas suspensiones, cuyo comportamiento tixotrópico suele ser ligero a moderado

como requerimiento para su aplicación industrial (Gippini, 1979), lo que se verificó en las etapas de colado y desmoldado.

Tabla 7. Propiedades de la barbotina de mezcla 3:2.

Viscosidad Plástica (cP)	87,78
Esfuerzo de corte inicial (Pa)	40,70
Temperatura (°C)	26,0

Una vez dispersada y homogeneizada la barbotina, se mantuvo en agitación constante hasta el vertido en un molde de yeso. El molde A (Fig. 9), de dos partes simétricas, se tomó como referencia para evaluar la velocidad de formación de pared de la pasta. Luego del vertido la barbotina permaneció 7 min en el molde, al cabo de los cuales se realizó el vertido del sobrante y se registró un espesor de pared de 2,80 mm, indicando una velocidad de formación de pared de 0,4 mm/min. Luego de 15 min se observó que la pieza húmeda comenzó a despegarse de la pared del molde y a los 20 min se produjo el desmolde manualmente. La pieza obtenida no presentó fisuras ni defectos superficiales (Fig. 9). El primer secado se llevó a cabo en condiciones ambiente, y luego se empleó una estufa calefactora a 60°C para remover restos de humedad del material. Considerando ambas etapas, el proceso de secado fue inferior a las 24h de duración, siendo congruente al dato obtenido en el orientativo cerámico.

Se procedió a conformar una segunda pieza usando un molde B ya más complejo en geometría y con distintos espesores de pared (Fig. 10). Éste molde está compuesto por 4 partes principales, encargadas del contorno general y la estructura de la pieza, y dos partes secundarias con mayor grado de detalle en sus relieves internos que dan a la pieza la estética deseada. Esta última prueba de conformado en vía húmeda representó un punto de inflexión en el estudio ya que el uso de un molde complejo, no simétrico y con una serie de bordes y puntos angulosos que pueden funcionar como focos de acumulación de tensiones durante el secado o la cocción (Gippini, 1979). Esto resulta eficiente para corroborar la calidad de la barbotina empleada, ya que un exceso en la tixotropía podría causar inconsistencias en la formación de pared y por consiguiente defectos durante el desmolde o el secado, o también podría causar formación de sobre espesor localizado causando tensiones irregulares durante el secado y la cocción (Gippini, 1979).

Se tomó como referencia la velocidad de formación de pared previa, por lo que se llenó el molde con la misma barbotina obtenida y se la dejó reposar 7 min antes de verter el sobrante. La pieza cruda permaneció en el molde 35 min antes apreciarse la separación entre esta y la pared interna del molde. Se desmoldó completamente a los 40 min de realizada la colada, sin detectarse defectos superficiales ni faltantes de material ni “lágrimas” (acumulaciones de barbotina que se traducen como sobre espesor localizado dentro de la pieza en caso de ser hueca) (Gippini, 1979).



Figura 9. Molde A con la pieza resultante en verde.



Figura 10. Molde B.

Cocción

La pieza obtenida por el molde B (Fig. 11), esmaltada mediante aspersion, se cocinó hasta una temperatura de 1250°C durante 20 minutos, y luego se la dejó enfriar progresivamente hasta los 200°C, cuando se la retiró del horno. El esmalte aplicado, desarrollado a partir de la sustitución de áridos en la formulación y estudiado en la "Parte III: estudios de esmaltes", de composición química definida (Tabla 8), no llevó agregado de cromóforos específicos.



Figura 7. Prototipo mini-Hermitte.

Tabla 8. Composición química del esmalte.

	% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	% CaO	% MgO	% Na ₂ O	% K ₂ O	% Fe ₂ O ₃	% TiO ₂
Arcilla	65.5	12.1	13.1	0.53	1.84	5.37	2.01	0.21

Resultados

Del análisis mineralógico por microscopio petrográfico se observó:

a) Muestra M22-RSC/01: Roca de textura microgranosa gruesa. Presenta abundantes cristales de feldespatos alcalinos, principalmente sanidina ($6\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{K}, \text{Na})_2\text{O}$). Se observan cristales subhedrales a anhedrales de muscovita, biotita y feldespatos plagioclasa. Venas y microfracturas rellenas de biotita con bordes en flecos y abundantes óxidos de hierro intersticial.

b) Muestra M22-RSC/05: Roca de textura porfírica. Presenta una matriz microgranulada a pseudo-felsítica gruesa con microlitos de plagioclasa anhedral a subhedral. Se aprecian fenocristales de cuarzo, muscovita, biotita y feldespatos plagioclasa. Se observaron alteraciones: sericitización y oxidación, y desvitrificación.

Estos resultados confirman la primera suposición de que el árido empleado corresponde a una roca de composición riolítica.

De la etapa de Procesamiento se obtuvo un material con una distribución de tamaño de partícula de entre 0,7-12 μm , con un tamaño medio de 6 μm . En este punto, la diferencia en tamaño medio entre el material arcilloso y el árido es sólo de un orden de magnitud, considerando que, por definición, las arcillas son filosilicatos con una distribución de tamaño de 0,5-5 μm aproximadamente (Worrall, 1986).

En el Orientativo Cerámico se observó que el conformado en húmedo de las probetas de la mezcla arcilla:árido 1:1 era dificultoso debido a la aparente falta de plasticidad de la mezcla. Del mismo, surgieron las siguientes observaciones:

Por sobre los 1250°C no es viable la cocción ya que se produjo el efecto opuesto al sinterizado; se detectó ablandamiento y deformación del material debido a la generación excesiva de líquido a esa temperatura. Esto se ve reflejado en la brusca variación de las propiedades mencionadas.

a) A partir de los 1200°C la absorción de agua de ambas mezclas es inferior al 3%, lo cual permite clasificar al material obtenido como gres (Domato, 2006). A los 1250°C el material obtenido de la mezcla 1:1 tiene un porcentaje de absorción de agua inferior al 0,3%, y el de la mezcla 3:2 es inferior al 1,5%.

b) En el intervalo 1200-1250°C se registraron los valores mayores de densidad y menores de porosidad y adsorción de agua.

c) La densificación de la mezcla arcilla:árido 3:2 presenta una meseta en el intervalo 1200-1250°C, con un grado mínimo de porosidad, lo cual no ocurre con la mezcla 1:1, esta alcanza un punto máximo cerca de los 1200°C y luego disminuye progresivamente. Esto último representa una falencia crítica en la mezcla 1:1, al no proveer un intervalo estable de trabajo.

d) Se realizó un ajuste lineal para la contracción en el intervalo 1050-1200°C de ambas mezclas (Fig. 12), lo que indicó que la mezcla 3:2 posee una pendiente 50% menor a la mezcla 1:1, esto nos indica que la variación lineal en la primera se da de forma más suave, lo que reduce las posibilidades de deformación o fisuras en el cerámico final, ya que disminuye las tensiones generadas.

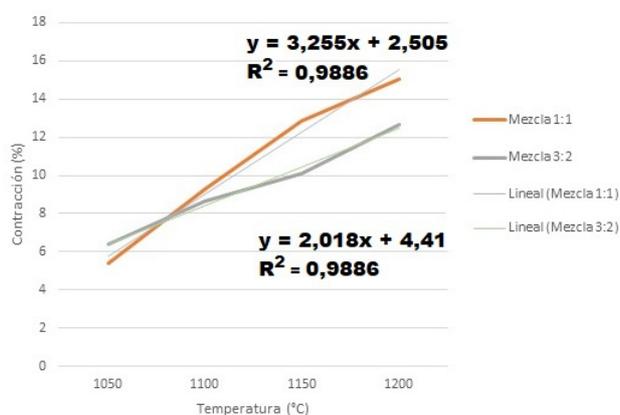


Figura 12. Evaluación de la contracción durante la cocción.

En este punto se descartó la mezcla 1:1 como parte del desarrollo por no considerarse adecuada para el proceso de manufactura cerámica, por los siguientes motivos:

a) La escasa trabajabilidad en húmedo es predictora de la generación de fisuras durante el secado, etapa fundamental del proceso (Gippini, 1979).

b) Si bien presentó valores adecuados en la densidad y porosidad en el intervalo 1200-1250°C, la primera no forma una meseta estable, sino que se ve maximizada a los 1200°C y luego disminuye gradualmente, lo que representa el efecto opuesto al sinterizado.

c) La contracción fue comparativamente más brusca y elevada con respecto a la mezcla 3:2 y el patrón arcilla Tinkar Z.

Del segundo Orientativo Cerámico, realizado sólo a la mezcla arcilla árido 3:2, entre los 1175-1275°C, se realizaron las siguientes observaciones:

a) El intervalo de invariabilidad de las propiedades registrado en el primer orientativo cerámico se extiende hasta los 1275°C, resultando en un mayor rango de tolerancia en caso del escalamiento de producción. La temperatura de 1250°C resultó en este punto no sólo adecuada para la obtención del material buscado, sino también una temperatura de trabajo potencialmente segura.

b) Resultó evidente que por debajo de los 1200°C es difícil obtener gres debido a la porosidad remanente en el material.

c) También se observó que próximo a los 1250°C la porosidad desciende por debajo del 1%, con un nivel de absorción de agua inferior a 0,3%, lo que permitió considerar al material obtenido como gres porcelánico (Domato, 2006), considerado como un material de mayor calidad y mejores propiedades que el gres común, y que, como fue mencionado en la introducción, se emplea para la manufactura de piezas cerámicas exigidas a mayores esfuerzos, como sanitarios, o revestimientos, que a su vez deben tener bajísima porosidad para evitar el

transporte de humedad dentro del material o el alojamiento de residuos que puedan afectar sus propiedades estéticas.

El cerámico obtenido (Fig. 11), denominado como prototipo "mini-Hermitte", no presentó defectos catastróficos ni deformaciones estructurales. De la etapa de cocción se observó que el recubrimiento cerámico producido no sufrió rajaduras o fracturas apreciables, ni tampoco se produjo chorreado por exceso de ablandamiento. Posteriormente tampoco se observó cuarteo tardío ni desconche. Se observó la presencia de dos fisuras menores, superficiales, en la parte frontal de la pieza.

Como corolario de los resultados parciales obtenidos a lo largo del desarrollo del material en sus distintas etapas, se realizaron las siguientes observaciones:

a) El esquema de proceso tradicional de manufactura cerámica por vía húmeda resultó adecuado para las mezclas realizadas con estos áridos como sustituyentes del cuarzo y los feldespatos.

b) El producto obtenido finalmente es de un material coherente con aquel obtenido por el orientativo cerámico en términos de densidad, contracción y porosidad.

c) Los resultados obtenidos durante los estudios realizados en vía húmeda resultaron llamativos, principalmente la velocidad de formación de pared y la velocidad de secado. Estas dos propiedades son comparativamente más elevadas que las de aquellas pastas obtenidas por las mezclas tradicionales, alrededor de 250 % más elevadas.

d) La mezcla resultó estable durante las distintas etapas del proceso, es decir, no hubo segregación aparente estando la misma en suspensión ni durante el secado o la cocción.

e) Próximo a la temperatura máxima estudiada, se obtuvo un material que cumple con algunas de las características del gres porcelánico (Domato, 2006).

f) Las fisuras menores observadas luego de la cocción son superficiales.

Discusión

Si bien los resultados obtenidos finalmente cumplen con los objetivos propuestos, esto sumado al hecho de que se pudo obtener un prototipo funcional, la viabilidad de la sustitución del cuarzo y feldespatos por estos áridos específicos debe ser todavía verificada mediante otros ensayos complementarios. Esto comprende particularmente al análisis de la microestructura resultante y la evolución de las fases presentes mediante DRX, teniendo su asidero en dos motivos fundamentales: el primero, verificar las suposiciones planteadas en la etapa de formulación sobre la simplificación de la composición y de esta manera confirmar si el análisis por el diagrama ternario se corresponde con el material obtenido; el segundo, evaluar el avance de la reacción de gresificación, es decir, la formación de mullita y fase vítrea, que son en última instancia, los componentes principales del gres, ya que si bien fueron definidos la temperaturas óptimas de cocción, resta definir el tiempo de la misma. Estos estudios formarán parte de futuros trabajos.

Al respecto del considerable incremento en las velocidades de secado y formación de pared, que son propiedades dependientes del sistema sólido-agua, se estima que deben estar asociados al tamaño de partícula obtenido por la atrición y la calidad misma de este tipo de molienda drástica. Como se detalla en la Parte II de este trabajo, no sólo se obtienen tamaños de partícula más pequeños, sino que su distribución resulta más cerrada que aquella resultante de la molienda tradicional. Será foco en futuros trabajo también el estudio de las propiedades reológicas de estas suspensiones, ya que constituyen un factor fundamental del proceso.

Las fisuras superficiales observadas luego de la cocción, localizadas próximas a la base del material, pueden deberse a que no se empleó material inerte, como caolín, sobre la superficie del horno donde se apoyó el material, por lo que durante el sinterizado y la contracción de la pieza pueden haberse generado tensiones debido a la ligera adhesión de la base de la pieza a la placa del horno.

Finalmente, la obtención de un material que cumple con las propiedades de porosidad, absorción de agua y densidad del gres porcelánico empleando la mezcla bi-componente estudiada, aunque sea próxima a una

condición de borde como lo es la temperatura máxima óptima, abre la puerta a la incorporación de otros componentes con el fin de mejorar el material obtenido.

Conclusiones

Se concluye que la sustitución de las materias primas tradicionales por los áridos descriptos resulta viable en la manufactura de cerámica de alta densidad por vía húmeda, sin que deban efectuarse cambios en las etapas del proceso cerámico, manteniendo los parámetros de formulación tradicional para ese material. A esto se suma que una adecuación menor en la formulación podría permitir la obtención de materiales de mejores características como lo es el gres porcelánico.

Agradecimientos

A la Prof. Ing. Gabriela M. García, por su aporte en la revisión y edición de este trabajo, y su valiosa retroalimentación. Al querido Alfredo Inocencio, ceramista y mentor, cuyo talento artístico posibilitó la manufactura del prototipo “mini-Hermitte”. Al Ing. Andrés Pinto, cuyas enseñanzas sobre materiales y equilibrio de fases sirvieron de fundación para este trabajo. A la Dra. Silvia L. Lagorio, por su aporte en la caracterización petrográfica de los áridos empleados en este desarrollo. Al Dr. Ing- Leónidas Tcheichvilli, cuyos trabajos sobre cerámica basáltica sirvieron como precursor para este desarrollo.

Bibliografía

- Cobos, J.C., M.F., Rodríguez & Panza, J.L (2014) “Hoja Geológica 5172-II Paso Río Bote, provincia de Santa Cruz” Boletín del Instituto de Geología y Recursos Minerales, Servicio Geológico Minero Argentino, N° 405, p. 97.
- Carús, L.A., Bento, L. & Bragança, S.R. (2014) “Rheological Behaviour and Casting of Bone Porcelain Slips with Feldspar and Waste Glass”, *Revista Cerâmica*, 353, pp. 164-169.
- Chinelato, A.S.A., Chinelatto, A.L., Ferreira, D.E.M. & Gralik, G. (2015) “Study the Feasibility of Using Natural Stone Polishing Residue in Porcelain”, *Revista Matéria*, 20(4), pp. 1075-1086.
- Duran Suarez, J.A., Montoya Herrera, J., Peralbo Cano, R., Castro-Gomes, J.P. & Muñoz, H.J. (2015) Calidad de Nuevos Materiales Obtenidos con residuos de Minería de Tungsteno: Minerales Neoformados de Mullita y Hematite, *International Conference on Engineering*, Portugal
- Domato, G. (2006) “Revestimientos Cerámicos: definición, clasificación y características – Norma ISO13006/10545”, *Revista Cerámica y Cristal*, 138, pp. 84-85.
- Gippini, E. (1979) *Pastas Cerámicas*, 1ª Ed., Madrid, Instituto Eduardo Torroja de la Construcción y del Cemento.
- Höland, W & Beall, G.H. (2002) *Glass-ceramic Technology*, Ohio, The American Ceramic Society.
- Levin, E.M., Robbins, C.R. & McMurdie, H.F. (1969) *Phase Diagrams for Ceramists*, 2ª Edición, Ohio, The American Ceramic Society.
- Mari, E.A. (1998) *Los Materiales Cerámicos*, 1ª Ed., Buenos Aires, Editorial Alsina.
- Norton, F.H. (1975) *Cerámica Fina: tecnología y sus aplicaciones*, 1ª Ed., Barcelona, Ediciones Omega S.A.
- Shackelford, J.F. & Doremus R.H. Editors (2008) *Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing*, Springer.
- Singer, F. & Singer, S.S. (1976) *Cerámica Industrial* Vol. I, 1ª Ed., Bilbao, Ediciones URMO.
- UNE-EN ISO (2018) Norma 10545-3:2018 “Baldosas cerámicas. Parte 3: Determinación de la absorción de agua, de la porosidad abierta, de la densidad relativa aparente, y la densidad aparente”.
- Worrall, W.E. (1986) *Clays and Ceramic Raw Materials*, 2ª Ed, Elsevier Applied Science Publishers.